

УДК 546.42'651'824'882'883+548.312.3 <http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.02.096>Ю. О. Тітов<sup>1</sup>, член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник<sup>1</sup>,  
В. В. Чумак<sup>2</sup><sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка<sup>2</sup>Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

## Сполуки $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою

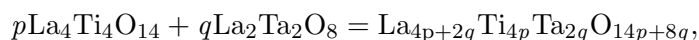
Досліджено фазові співвідношення в системах  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ),  $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$  та  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ . Встановлено утворення з шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів нових сполук  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою, до складу гетероблоку яких входять чотиришаровий блок  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$  і двошаровий блок  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ . Показано неможливість кристалохімічної стабілізації двошарових блоків модифікацій високого тиску  $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  та  $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$  в гетероблоках  $\{(4)(2)\}$  Sr-вмісних сполук.

**Ключові слова:** шарувата перовськітоподібна структура, фазові співвідношення.

Можливість одержання гетероблочних шаруватих фаз, які складаються із структурних фрагментів різних шаруватих сполук, обумовлена тим, що в системах за участю шаруватих сполук розчинними елементами можуть виступати не атоми або іони, а двовимірні-макроскопічні шари або блоки шарів [1]. Зазначені фази можуть сполучати дуже різні функціональні властивості, які притаманні вихідним сполукам.

Вихідними об'єктами для синтезу гетероблочних фаз можуть бути, зокрема, сполуки типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La} - \text{Sm}, \text{Na}, \text{Cd}$ ;  $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ ;  $n = 2 \div 6$ ) із моноблочною шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), яка утворена однотипними перовськітоподібними блоками з  $n$  шарів октаедрів  $\text{BO}_6$  [2].

Зокрема, в системі  $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n = 4$ ) +  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  ( $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n = 2$ ) встановлено існування гомологічного ряду полярних шаруватих сполук  $\text{La}_{4p+2q}\text{Ti}_{4p}\text{Ta}_{2q}\text{O}_{14p+8q}$  ( $p = 1, q = 1, 2, 3, 5$ ) із гетероблочними ШПС, складні гетероблоки яких містять дво- та чотиришарові блоки октаедрів  $\text{BO}_6$  [3, 4]. Утворення сполук з гетероблочною ШПС в цій системі описується рівнянням

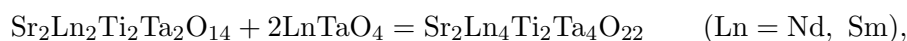
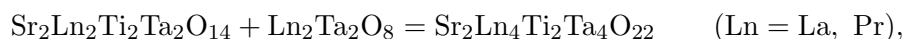


індекси  $p$  і  $q$  в правій частині якого відповідають числу чотиришарових (4) та двошарових (2) перовськітоподібних блоків у складному гетероблоці  $\{p(4)q(2)\}$ . Серед гетероблочних сполук  $\text{La}_{4p+2q}\text{Ti}_{4p}\text{Ta}_{2q}\text{O}_{14p+8q}$  найбільш стабільними виявилися сполуки з найпростішими гетероблоками складу  $\{(4)(2)\}$ , а збільшення числа шарів у гетероблоці зменшує стабільність гетероблочної ШПС [3].

Мета даної роботи — дослідження можливості утворення нових гетероблочних шаруватих перовськітоподібних сполук загального складу  $\text{A}_6\text{B}_6\text{O}_{22}$  з найпростішими гетероблоками типу  $\{(4)(2)\}$  у системах  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$  ( $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n = 4$ ) +  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  ( $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$

© Ю. О. Тітов, М. С. Слободяник, В. В. Чумак, 2016

з  $n=2$ ) ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$ ), а також (враховуючи існування модифікацій високого тиску  $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  та  $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$  із двошаровою ШПС [5–8]) у системах  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) та  $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$  і  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ . Утворення очікуваних сполук можна відобразити схемами:



Синтез зразків очікуваних оксидних сполук проводили шляхом термообробки шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів (СОГК) ( $\text{Sr}$ -вмісні зразки) або сумісно осаджених гідроксидів (СОГ). Як вихідні речовини використовували водні розчини нітратів  $\text{Sr}$ , РЗЕ,  $\text{TiCl}_4$  марок “хч”, метанольні розчини  $\text{TaCl}_5$  і  $\text{NbCl}_5$  марок “осч”, а сумісне осадження, залежно від складу проводили у водних розчинах аміаку та карбонату амонію ( $\text{pH} \approx 8,5$ ) або аміаку ( $\text{pH} \approx 9$ ). Рентгенографічні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-3 ( $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінювання).

Рентгенографічне дослідження термооброблених при температурах нижче температури плавлення зразків валового складу  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) (табл. 1) показу-

Таблиця 1. Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток (нм) продуктів термообробки шихти СОГК із співвідношеннями  $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Ti} : \text{Ta} = 2 : 4 : 2 : 4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )

Умови термообробки	$\text{Ln} = \text{La}$
1720 К, 2 год	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ( $\sim 50\%$ ) ( $a = 0,3932(7)$ , $b = 2,0406(33)$ , $c = 0,5604(6)$ ) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ( $a = 0,7871(4)$ , $b = 2,6208(7)$ , $c = 0,5597(3)$ )
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ( $\sim 70\%$ ) ( $a = 0,3933(2)$ , $b = 2,0420(7)$ , $c = 0,5617(2)$ ) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ( $a = 0,7867(7)$ , $b = 2,6273(14)$ , $c = 0,5609(4)$ )
$\text{Ln} = \text{Pr}$	
1720 К, 2 год	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ( $\sim 50\%$ ) ( $a = 0,3897(17)$ , $b = 2,0572(36)$ , $c = 0,5531(23)$ ) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ( $a = 0,7790(9)$ , $b = 2,6213(29)$ , $c = 0,5564(9)$ )
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ( $\sim 70\%$ ) ( $a = 0,3897(2)$ , $b = 2,0583(11)$ , $c = 0,5549(4)$ ) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ( $a = 0,7800(5)$ , $b = 2,6298(17)$ , $c = 0,5567(6)$ )
$\text{Ln} = \text{Nd}$	
1720 К, 2 год	Фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ( $a = 0,7802(4)$ , $b = 2,6189(12)$ , $c = 0,5552(3)$ ) + фаза типу $\text{M-NdTaO}_4$ ( $a = 0,5508(4)$ , $b = 1,1228(6)$ , $c = 0,5102(2)$ , $\beta = 95,56(9)^\circ$ )
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ (на основі $\text{Sr}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ ) + + фаза типу $\text{M-NdTaO}_4$
$\text{Ln} = \text{Sm}$	
1720 К, 2 год	Фаза зі структурою типу пірохлору ( $a = 1,0338(4)$ ) + фаза типу $\text{M-SmTaO}_4$ ( $a = 0,5446(8)$ , $b = 1,1102(2)$ , $c = 0,5057(4)$ , $\beta = 95,45(1)^\circ$ )
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза зі структурою типу пірохлору (на основі $\text{SrSmTiTaO}_7$ ) + + фаза типу $\text{M-SmTaO}_4$

ло, що всі вони двофазні, а за характером утворених фаз поділяються на дві групи. У випадку  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  складовими двофазних зразків валового складу  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  є фаза типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із  $n = 4$  та фаза, набір відбиттів якої та співвідношення їх інтенсивностей відрізняються від таких для відомої моноблочної сполуки типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із  $n = 3$  [9] і аналогічні таким для гетероблочної ( $\{(4)(2)\}$ ) ШПС сполук  $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) [3, 4]. Переплавка в струмені газового пальника з наступним загартуванням краплин розплаву зразків валового складу  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) приводить до збільшення кількісного вмісту в них фази з гетероблочною ШПС, хоча значення періодів кристалічних ґраток обох фаз при цьому майже не змінюються (див. табл. 1). Вищенаведений характер зміни фазових співвідношень аналогічний такому при утворенні гетероблочних  $\text{Ln}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) [4], механізм синтезу яких із шихти СОГ також включає стадію утворення початкової проміжної фази типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n = 4$  з дефектною ( $\text{A}_{4-x}\text{B}_{4-x}\text{O}_{14}$ ) моноблочною ШПС та її подальшу поступову перебудову в гетероблочну ШПС з гетероблоками типу  $\{(4)(2)\}$ . Передбачуване значення параметра  $b$  елементарної ромбічної комірки  $\text{Sr}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ , яке розраховане за формулою  $b_{\text{передбач.}} = (b^{\text{I}}/2 + b^{\text{II}}/2)$  (де  $b^{\text{I}}$  і  $b^{\text{II}}$  — періоди кристалічних ґраток  $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$  і ромбічної модифікації  $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ ), становить 2,051 нм і дуже близьке до відповідного експериментального значення (2,0420(7) нм) (див. табл. 1). Вищенаведені результати дають підстави для висновку про утворення й існування сполук  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) із гетероблочною ШПС, в якій упорядковано чергуються гетероблоки типу  $\{(4)(2)\}$ , причому основою чотиришарової складової гетероблоку є перовськітоподібний блок сполуки  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ , а основою двошарової складової є перовськітоподібні блоки  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ .

Необхідність застосування більш високої ( $> 1720 \text{ K}$ ), ніж для  $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) [4], температури для повної перебудови дефектної чотиришарової ШПС в гетероблочну ШПС  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) викликана, очевидно, збільшенням труднощів впорядкування різнотипних ( $\text{Sr}$  та  $\text{La}$ ) атомів металів в А-позиціях довгоперіодної ( $b > 2 \text{ нм}$ ) гетероблочної ШПС  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ .

Склад прожареної шихти СОГК із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Ti} : \text{Ta} \ 2 : 4 : 2 : 4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) (див. табл. 1) не залежить від режиму термообробки і являє собою суміш фаз на основі  $\text{Sr}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$  (чотиришарова ШПС),  $\text{SrSmTiTaO}_7$  (структура типу пірохлору) та  $\text{LnTaO}_4$  із структурою типу М-фергюсоніту.

Як показано в [5–8], стабільні в умовах атмосферного тиску поліморфні модифікації  $\text{NdTaO}_4$  та  $\text{LaNbO}_4$  зі структурою моноклінного М-фергюсоніту під дією високого тиску і температури перетворюються в метастабільні в нормальних умовах модифікації високого тиску типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із двошаровою ( $n = 2$ ) ШПС за рахунок більш щільної упаковки атомів у ній. Величина відносної зміни рентгенографічної густини речовини ( $\Delta d/d$ ) при перетворенні типу М-фергюсоніт  $\rightarrow$  ШПС для  $\text{NdTaO}_4$  становить 1,1 %, а для  $\text{LaNbO}_4$  — 2,4%. Відносно незначні величини  $\Delta d/d$  давали підстави очікувати, що в умовах звичайного тиску в гетероблоці типу  $\{(4)(2)\}$  буде можливе утворення і кристалохімічна стабілізація метастабільних двошарових перовськітоподібних блоків шаруватих модифікацій  $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  та  $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$  чотиришаровими блоками відповідно  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$  і  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ . Однак отримані нами дані показали, що навіть у разі таких незначних величин  $\Delta d/d$  цей процес не відбувається. Вірогідною причиною цього може бути значна різниця в енергіях утворення фергюсонітної та шаруватої перовськітоподібної модифікацій  $\text{NdTaO}_4$  та  $\text{LaNbO}_4$ .

Відсутність  $\text{Sm}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$  з гетероблочною ШПС обумовлена, очевидно, різкою відмінністю структур існуючих поліморфних модифікацій як  $\text{SmTaO}_4$  (структура типу М-фергю-

соніту), так і  $\text{SrSmTiTaO}_7$  (структура типу пірохлору) від ШПС, внаслідок чого утворення гетероблоків  $\{(4)(2)\}$  неможливе.

Фазовий аналіз термообробленої (1670 К, 2 год) Nb-вмісної шихти СОК із співвідношеннями елементів, які відповідають можливим гетероблочним сполукам  $\text{Sr}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{22}$  та  $\text{La}_6\text{Ti}_4\text{Nb}_2\text{O}_{22}$ , показав, що в усіх випадках одержуються двофазні продукти, які складаються з фази з структурою типу М-фергюсоніту на основі  $\text{LaNbO}_4$  та з відповідної чотиришарової фази типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  (на основі  $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14}$  та  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  відповідно).

Слід відзначити, що при низьких (1170 К,  $\tau$  до 50 год) температурах термообробки шихти СОГ із співвідношенням  $\text{La} : \text{Ti} : \text{Nb} 6 : 4 : 2$  рентгенографічними методами фіксується лише фаза типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n = 4$  з дефектною ( $\text{A}_{4-x}\text{B}_{4-x}\text{O}_{14}$ ) ШПС, проте підвищення температури термообробки приводить не до її перебудови в гетероблочну  $\{(4)(2)\}$  ШПС, як це має місце у випадку  $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), а до виділення фаз на основі  $\text{LaNbO}_4$  та  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  з бездефектною ШПС.

Таким чином, у результаті досліджень фазових співвідношень у системах  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ )  $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$  та  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$  встановлено існування двох перших Sr-вмісних гетероблочних шаруватих сполук складу  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), у структурі яких впорядковано чергуються чотиришаровий і двошаровий перовськітоподібні блоки октаєдрів ( $\text{Ti}, \text{Ta}$ ) $\text{O}_6$ .

## Цитована література

1. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid state reactions // Chem. Mater. – 2002. – **14**, No 4. – P. 1455–471.
2. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ,  $\text{A}^1\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$  and  $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$  // Progr. Solid State Chem. – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
3. Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yashuk V. P. Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{LaTaO}_4$  system // J. Alloys and Compounds. – 2001. – **316**, No 1–2. – P. 309–315.
4. Titov Yu. A., Sych A. M., Kapshuk A. A., Yashuk V. P. Synthesis and properties of  $\text{Ln}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}$  mixed-layer perovskite-like compounds // Inorg. Mater. – 2001. – **37**, No 3. – P. 294–297.
5. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yashuk V. P. Polymorphism of  $\text{NdTaO}_4$  // Inorg. Mater. – 1997. – **33**, No 1. – P. 60–63.
6. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Markiv V. Ya., Belyavina N. M. Crystal structure of the high-pressure modification of  $\text{NdTaO}_4$  // J. Alloys and Compounds. – 2000. – **311**, No 2. – P. 252–255.
7. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yashuk V. P. High-pressure polymorph of  $\text{LaNbO}_4$  // Inorg. Mater. – 2000. – **36**, No 6. – P. 625–628.
8. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A. Crystal structure of the high-pressure modification of  $\text{LaNbO}_4$  // High-Pressure Res. – 2001. – **21**. – P. 175–181.
9. Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yashuk V. P., Slobodyanik M. S. Formation, condition of existence and peculiarities of  $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$  slab perovskite-like structure // J. Alloys and Compounds. – 2002. – **337**, No 1–2. – P. 89–93.

## References

1. Schaak R. E., Mallouk T. E. Chem. Mater., 2002, **14**, No 4: 1455–1471.
2. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Progr. Solid State Chem., 2008, **36**, No 4: 253–387.
3. Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yashuk V. P. J. Alloys and Compounds, 2001, **316**, No 1–2: 309–315.

4. Titov Yu. A., Sych A. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P. Inorg. Mater., 2001, **37**, No 3: 294–297.
5. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P. Inorg. Mater., 1997, **33**, No 1: 60–63.
6. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Markiv V. Ya., Belyavina N. M. J. Alloys and Compounds, 2000, **311**, No 2: 252–255.
7. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P. Inorg. Mater., 2000, **36**, No 6: 625–628.
8. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A. High-Pressure Res., 2001, **21**: 175–181.
9. Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P., Slobodyanik M. S. J. Alloys and Compounds, 2002, **337**, No 1–2: 89–93.

Надійшло до редакції 03.07.2015

**Ю. А. Титов**<sup>1</sup>, член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник**<sup>1</sup>,  
**В. В. Чумак**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

### **Соединения $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой**

*Исследованы фазовые соотношения в системах  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ),  $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$  и  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ . Установлено образование из шихты совместно осажденных гидроксокарбонатов новых соединений  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой, в состав гетероблока которых входят четырехслойный блок  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$  и двухслойный блок  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ . Показана невозможность кристаллохимической стабилизации двухслойных блоков модификаций высокого давления  $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  и  $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$  в гетероблоках  $\{(4)(2)\}$  Sr-содержащих соединений.*

**Ключевые слова:** слоистая перовскитоподобная структура, фазовые соотношения.

**Yu. A. Titov**<sup>1</sup>, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik**<sup>1</sup>,  
**V. V. Chumak**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kiev

<sup>2</sup>Ivan Franko State University of Zhytomyr

E-mail: tit@univ.kiev.ua

### **Compounds $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) with heteroblock slab perovskite-like structure**

*Phase ratios in systems  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ),  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ),  $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ , and  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$  are investigated. The formation of new compounds  $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) with heteroblock layered perovskite-like structure from the charge of co-precipitated hydroxycarbonates, whose heteroblocks include four-layer block  $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$  and two-layer block  $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ , is established. The impossibility of a crystallochemical stabilization of two-layer blocks of high pressure modification  $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$  and  $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$  in  $\{(4)(2)\}$  heteroblocks of Sr-containing compounds is shown.*

**Keywords:** layered perovskite-like structure, phase relations.